

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS

“Efecto del co-dopaje Ba-Ni en las propiedades magnéticas y eléctricas de la hexaferrita multiferroica tipo Y $Ba_xSr_{2-x}Co_{2-δ}Ni_δFe_{11}AlO_{22}$ ”

Para obtener el título de
Doctor en Ciencias de los Materiales

P R E S E N T A

Juan Pablo Martínez Pérez

Directores:

Dra. Ana María Bolarín Miró

Dr. Félix Sánchez De Jesús

Mineral de la Reforma, Hgo., Agosto 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 7 de junio de 2023

Número de control: ICBI-D/607/2023
 Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKI ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada "Efecto del co-dopaje Ba-Ni en las propiedades magnéticas y eléctricas de la hexaferrita multiferroica tipo Y $Ba_xSr_{2-x}Co_{2-x}Ni_xFe_{1-x}AlO_{22}$ " realizado por el sustentante Juan Pablo Martínez Pérez con número de cuenta 287150 perteneciente al programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional), una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

Dra. Ana María Bolarín Miró
 Directora de tesis

Dr. Félix Sánchez de Jesús
 Codirector

Dr. Marius Ramírez Cardoso
 Titular

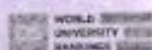
Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI



QAASBO

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-G-76. J.P.

Martínez-Pérez agradece al CONAHCyT la beca otorgada para realizar sus estudios de doctorado.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	6
ANTECEDENTES O MARCO REFERENCIAL.....	6
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	6
JUSTIFICACIÓN	10
HIPÓTESIS.....	11
OBJETIVOS.....	12
<i>Objetivo General</i>	12
<i>Objetivos específicos</i>	12
2. MARCO TEÓRICO	13
2.1 MULTIFERROICOS.....	13
2.2 ORDEN FERROMAGNÉTICO.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.2.1 FUNDAMENTOS DEL FERROMAGNETISMO.	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.3 FERROELÉCTRICOS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.3.1 <i>Fundamentos de ferroelectricidad</i>	Error! Bookmark not defined.
2.4 ESTRUCTURA DE LAS HEXAFERRITAS TIPO Y.....	20
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	23
3.2 MATERIALES Y REACTIVOS.....	24
3.3 INSTRUMENTOS	25
3.3.1 <i>Molino de alta energía</i>	26
3.3.2 <i>Horno eléctrico de mufla tubular</i>	27
3.3.3 <i>Difractómetro de Rayos X</i>	28
3.3.4 <i>Magnetómetro de muestra vibrante</i>	30
3.3.5 <i>Medidor LCR</i>	Error! Bookmark not defined.
3.4 MÉTODOS.....	32
3.4.1 <i>Mecanosíntesis</i>	33
3.4.2 <i>Preparación de los compactos</i>	34
3.4.3 <i>Tratamiento térmico</i>	Error! Bookmark not defined.
DIAGRAMA DE GAANT	46
REFERENCIAS.....	55

1. Introducción

Antecedentes o marco referencial

Los materiales multiferroicos tipo-II son aquellos en los que el ordenamiento magnético simultáneamente produce un ordenamiento ferroeléctrico, en el caso de las hexaferritas tipo-Y la ferroelectricidad es producida por el mecanismo de corriente de espín, donde la polarización ferroeléctrica es expresada como: $P \approx A e_{i,j} \times (S_i \times S_j)$ donde A es un escalar determinado por la interacción de intercambio y la interacción espín-orbital, el vector unitario $e_{i,j}$, S_i y S_j corresponden a los espines de sitios adyacentes[1,2]. Esta es la razón por la cual las temperaturas de Curie ferromagnética y ferroeléctrica son la misma, y también por la cual exhiben un acoplamiento magnetoeléctrico alto comparado con los materiales multiferroicos tipo-I. Los multiferroicos tipo-II usualmente tienen un ordenamiento ferromagnético débil debido al canteo de espines como en CuO y TbMnO₃ [3–5]. Por el lado de los multiferroicos tipo-I, la ferroelectricidad y el ferromagnetismo tienen origen en fenómenos diferentes, el caso más representativo es la ferrita de bismuto BiFeO₃ (BFO), donde el origen de la ferroelectricidad reside en el par de electrones desapareados S² del ion Bi³⁺ y el orden antiferromagnético - ferrimagnético débil se debe a las interacciones de superintercambio de los iones Fe³⁺, las temperaturas de transición de la BFO son mayores a la temperatura ambiente con una temperatura de Neel T_N=643K y temperatura de Curie ferroeléctrica T_C=1100K [6]. Siendo estas altas temperaturas de ordenamiento su principal característica a pesar poseer valores magnetización marginales, para resolver este inconveniente se ha estudiado la posibilidad de fabricar dispositivos magnetorreststivos como cabezas lectoras de discos duros magnéticos en las cuales el fenómeno de intercambio parcial es utilizado para fabricar dispositivos resistivos multicapa en los cuales el acoplamiento magnetoeléctrico de la BFO puede utilizarse para modificar el estado magnético de una capa ferromagnética mediante la aplicación de un campo eléctrico (pulso de voltaje)[7,8].

En la presente tesis se presenta el estudio realizado sobre las propiedades multiferroicas de las hexaferritas tipo Y, en estos materiales se ha observado la capacidad de la reversión de la polarización ferroeléctrica mediante la aplicación de un campo magnético a temperatura ambiente. La polarización ferroeléctrica de estos materiales es producida por algunas de las fases magnéticas helicoidales, las cuales producen ferroelectricidad mediante el ordenamiento de los espines [9–11].

Las hexaferritas tipo Y tienen la fórmula general $(\text{Ba,Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Donde Me representa un ion divalente de metal de transición), cristaliza dentro del grupo espacial R-3m. La celda hexagonal consiste en un apilamiento alternado de bloques cristalinos tetragonal (T) y espinela (S), con una rotación de 120° entre cada grupo TS [12–15]. Los iones de Bario Ba^{3+} se localizan en el bloque tetragonal en la posición 6c, mientras que los metales de transición Fe^{3+} y Me^{2+} se distribuyen entre 4 sitios octaédricos y 2 sitios tetraédricos: dos de los sitios octaédricos corresponden al bloque T, un sitio tetraédrico en cada uno de los bloques y un sitio octaédrico en la frontera T-S. En las hexaferritas tipo-Y Ba- Me^{2+} se ha encontrado que los iones Zn^{2+} solo se ubican en los sitios tetraédricos de la estructura con una preferencia por el bloque S, los iones Co^{2+} se distribuyen en 4 sitios diferentes con una preferencia por el sitio octaédrico de la frontera T-S y en el tetraedro del bloque S, mientras que los iones Mg^{2+} se distribuyen aleatoriamente en los 6 sitios [9,12–15].

Las hexaferritas tipo-Y son ferromagnéticas, debido a su estructura compleja la estructura magnética consiste en dos bloques magnéticos, uno con un momento de espín grande S^G y otro con un momento de espín pequeño S^P , los cuales pertenecen al grupo espinela y al grupo tetragonal respectivamente. Es considerado que dentro de cada bloque magnético los momentos magnéticos de los metales de transición se encuentran alineados de forma colineal. En la estructura magnética colineal de la hexaferrita tipo Y los momentos S^G y S^P se encuentran ordenados de forma antiparalela y perpendicular al eje c[16]. Estudios realizados posteriormente demostraron que la hexaferrita tipo Y Ba-Zn posee una estructura helimagnética con un vector de propagación a lo largo del eje c, y que un campo magnético aplicado puede inducir diferentes tipos de estructuras magnéticas. Algunas de estas fases inducidas mediante el campo también magnético tienen la propiedad de ferroelectricidad inducida mediante espín con acoplamiento magnetoeléctrico. La composición $BaSrCo_2Fe_{11}AlO_{22}$ es magnetoeléctrica a temperatura ambiente [11]. El ion Sr^{2+} induce la formación de estructuras helimagnéticas debido a la deformación de la red cristalina, lo cual altera la competición entre las interacciones de superintercambio Fe(4)-O(2)-Fe(5), Fe(4)-O(6)-Fe(8) y Fe(5)-O(7)-Fe(8), debido al fortalecimiento de la interacción de superintercambio Fe(4)-O(2)-Fe5, este efecto también fue observado en el sistema $(Ba_{1-x}Sr_x)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ [17,18].

La ferroelectricidad inducida mediante espín puede estabilizarse mediante la sustitución parcial de los iones Fe^{3+} . La presencia de iones como el Zn^{2+} produce un cambio drástico en el orden magnético. También se ha demostrado que la anisotropía magnética planar es importante para el control de la ferroelectricidad mediante un campo magnético. La sustitución con Al^{3+} en los sitios octaédricos puede modificar la anisotropía magnética y por lo tanto puede modificar el acoplamiento magnetoeléctrico [19,20].

Las fases magnéticas en las hexaferritas tipo-Y pueden modificarse variando la composición química. Sustituir Fe^{3+} con Al^{3+} en el sistema $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ disminuye la anisotropía magnética planar e induce un cambio en la estructura magnética de Longitudinal Cónica (LC) a una estructura Alternada Longitudinal Cónica (ALC) [21,22]. Mientras que la proporción Ba/Sr modula la interacción entre los bloques S^G y S^P lo cual permite ajustar la estructura magnética estabilizando los estados de espín helicoidales y cónicos [23,24]. Además, la aplicación de un pequeño campo magnético sobre las fases magnéticas LC y ALC promueve la transición de fase magnética hacia las fases magnetoeléctricas FE'_2 y FE'_3 . Por lo tanto, la sustitución catiónica es una alternativa interesante para ajustar la estructura magnética de las hexaferritas tipo Y para estabilizar las fases magnetoeléctricas a temperatura ambiente.

Basado en los argumentos previamente presentados y considerando que el ion Níquel Ni^{2+} posee un radio iónico similar al de los iones Co^{2+} y Fe^{3+} , además de poseer una estructura electrónica diferente; por lo tanto se espera que su inclusión en la estructura cristalina modifique la distribución de especies catiónicas en los seis sitios de metales de transición logrando un doble efecto sobre las propiedades magnéticas mediante : i) modificar las interacciones de superintercambio entre los bloques magnéticos debido a la distorsión de la estructura cristalina y ii) modificar el momento magnético de los bloques magnéticos debido a que posee un momento magnético diferente al Fe^{3+} y al Co^{2+} .

Planteamiento del problema

Como se ha mencionado en los antecedentes de esta tesis, las hexaferritas tipo Y $\text{R}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (R=Sr o Ba, Me= metal de transición divalente), son un compuestos de mucho interés, por sus interesantes propiedades eléctricas y dieléctricas, en especial por su comportamiento multiferroico a temperatura ambiente el cual es estabilizado y modulado mediante el dopaje asociados a los diversos mecanismo de interacción entre los iones que conforman la estructura, que lo hacen un candidato muy actual para la fabricación de futuros dispositivos electrónicos, especialmente si se logra un acoplamiento entre el orden ferroeléctrico y ferromagnético.

Las hexaferritas tipo Y son materiales atractivos debido a su potencial multiferroicidad a temperatura ambiente, sin embargo, debido al origen de la ferroelectricidad, las fases con polarización ferroeléctrica a temperatura ambiente suelen inestables. El problema para resolver en el presente trabajo es la estabilización de una fase ferroeléctrica reversible a temperatura ambiente de las hexaferritas a temperatura ambiente.

Justificación

Las hexaferritas tipo Y son multiferroicos tipo II, en las cuales la polarización eléctrica es generada debido a el ordenamiento de los espines en estructuras magnéticas helicoidales. Además, se ha demostrado que son capaces de mostrar acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente y que las fases ferroeléctricas de ordenamiento colineal de espines son estabilizadas mediante la aplicación de campos magnéticos.

Es interesante el estudio de este tipo de multiferroicos porque sumado a la ferroelectricidad y la multiferroicidad que manifiestan a temperatura ambiente, tienen seis sitios en su estructura cristalina donde se distribuyen los iones divalentes y trivalentes de metales de transición lo que permiten modificarla mediante una amplia posibilidad de combinaciones de tipos y concentraciones de metales de transición, además la sustitución de Ba^{2+} con Sr^{2+} también influye en la estabilidad de las fases ferroeléctricas debido a que el tamaño menor del ion Sr^{2+} produce una contracción de la de la unitaria lo cual modifica las distancias de las interacciones de superintercambio, ofreciendo más opciones de ajuste para estabilizar las fases magnetoeléctricas a temperatura ambiente.

La importancia de los materiales multiferroicos reside en múltiples factores, el acoplamiento magnetoeléctrico tiene el potencial para desarrollar dispositivos de memoria más eficientes energéticamente, así como desarrollar nuevos dispositivos electrónicos en los cuales se puede llevar a cabo la función de procesamiento y almacenamiento de información de forma simultánea.

Hipótesis

El dopaje con Ni^{2+} en las hexaferritas $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_{2-\delta}\text{Ni}_\delta\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$, puede modificar la estabilidad frente a la temperatura de las fases magnetoeléctricas mediante dos mecanismos: el primero debido a que el radio iónico menor del Ni^{2+} respecto al Co^{2+} puede producir una contracción adicional en la celda unitaria lo cual tiene como resultado la estabilización de las fases helimagnéticas a temperatura ambiente, las cuales al aplicar un campo magnético dan lugar a las fases ferroeléctricas $\text{FE}2'$ y $\text{FE}3'$, el segundo mecanismo se debe a que la distribución de los metales de transición en los seis sitios disponibles en la celda unitaria es dependiente del tipo de ion Me^{2+} . Así también esta distribución puede cambiar en función de la concentración del tipo de iones Me^{2+} . Por lo tanto, el dopaje de Ni^{2+} es una potencial alternativa para estabilizar el efecto magnetoeléctrico de las hexaferritas tipo-Y a temperatura ambiente.

Objetivos

Objetivo General

Obtener ferritas tipo Y que presente acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente utilizando el dopaje con Ni^{2+} y Ba^{2+} para estabilizar las fases ferroeléctricas producidas mediante espín en el sistema $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_{2-\delta}\text{Ni}_\delta\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$, con dos proporciones Ba/Sr 1:1 y 0.6:1.4 mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Con la finalidad de obtener materiales en los cuales se puede manipular el estado de polarización eléctrica mediante un campo magnético y viceversa. Los materiales con propiedades magnetoeléctricas son interesantes por que permiten el desarrollo de nuevos dispositivos. La influencia del contenido de Ba^{2+} y Ni^{2+} será evaluada mediante la caracterización de la estructura cristalina, propiedades magnéticas y dieléctricas utilizando difracción de rayos X, magnetometría de muestra vibrante y espectroscopia dieléctrica respectivamente. Las propiedades multiferroicas serán evaluadas realizando ensayos magnetodieléctricos utilizando espectroscopia dieléctrica acoplada a un campo magnético aplicado.

Objetivos específicos

Estabilizar a temperatura ambiente las fases magnéticas con ferroelectricidad producida mediante espín en Hexaferritas tipo Y con composición $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_{2-\delta}\text{Ni}_\delta\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

Describir el efecto del Ni^{2+} en la estructura cristalina y su influencia sobre las propiedades magnéticas.

Optimizar la composición química para obtener hexaferritas tipo Y con un alto acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente.

2. Marco Teórico

En este capítulo se presentan un conjunto de apartados en los cuales se describen los fundamentos de los materiales multiferroicos, así como el origen del ferromagnetismo, la ferroelectricidad y su relación con la microestructura del material. Los fundamentos teóricos son una parte importante en un trabajo de investigación, ya que son la base para la comprensión del tema y la proposición de una o más hipótesis.

2.1 Temperatura de Curie

Los materiales en los cuales los momentos magnéticos de los iones no interaccionan unos con otros tienen un comportamiento paramagnético, eso es, la susceptibilidad magnética es positiva y varía inversamente con la temperatura: $\chi=C/T$. La ecuación anterior representa a la Ley de Curie. Esta ley resulta de la competencia entre la energía magnética $E=-\mu_0\mathbf{M}\cdot\mathbf{H}$ la cual tiende a orientar el momento de los espines en la dirección de un campo magnético aplicado y la energía térmica la cual tiende a desordenar el ordenamiento de los momentos magnéticos. Un incremento en la temperatura produce un incremento en el desorden de los momentos magnéticos y por lo tanto una reducción en la susceptibilidad magnética [25].

En los materiales cristalinos los momentos magnéticos se encuentran localizados y las interacciones entre ellos dan lugar al ordenamiento magnético, este orden es dependiente de la temperatura. Cada material tiene una temperatura crítica de transición, por debajo de la temperatura de transición el ordenamiento magnético prevalece y por encima de este punto la energía térmica produce el desordenamiento de los momentos magnéticos, la temperatura de transición de un estado ordenado magnético a un estado desordenado (paramagnético) se conoce como temperatura de Curie.

2.1.2 Interacción de Intercambio

La interacción entre los momentos magnéticos es llamada interacción de intercambio, esta interacción tiene su origen en los mismos principios que dictan el ordenamiento de los electrones en los orbitales de un átomo, esto es esta determinada por el principio de exclusión de Pauli en el cual el estado de orden de espines con menor energía es el más estable.

2.1.3 Interacción de superintercambio

Algunos sólidos iónicos, incluidos algunos óxidos y fluoruros, poseen estados magnéticos basales. Por ejemplo, MnO y MnF₂ son antiferromagnéticos, a pesar de que a primera vista no hay interacción entre los iones Mn²⁺ en ambos sistemas. La interacción de intercambio es de muy corto rango por lo tanto la interacción de un rango mayor como lo es en el caso de los sistemas mencionados debe de ser en un caso “super”.

En efecto, el mecanismo de intercambio que opera en dichos sistemas es llamado superintercambio. El cual puede ser definido como un intercambio directo entre dos átomos magnéticos que no son vecinos mediado por un ion no metálico el cual se localiza en medio de dichos iones[26].

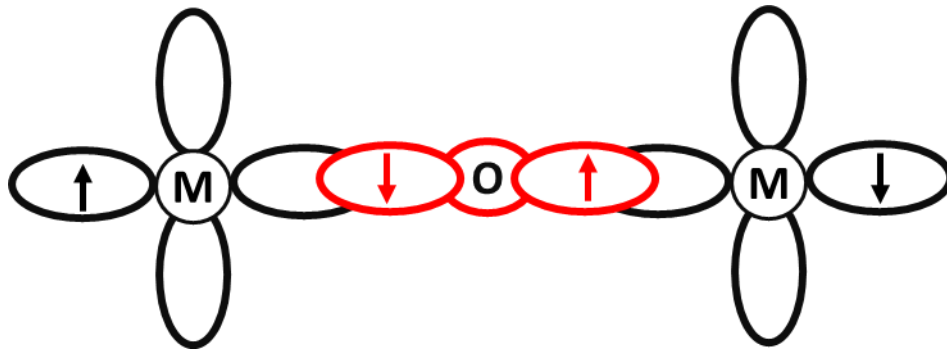


Figura 2.1. Interacción de superintercambio

2.1.4 Interacción de intercambio anisotrópico

También es posible que la interacción espín-orbital ejerza un rol similar al de los átomos de oxígeno en la interacción de superintercambio. En este caso el estado excitado no está conectado con el oxígeno en cambio es producido por la interacción espín-orbital en uno de los iones magnéticos. Entonces existe una interacción de intercambio entre el estado excitado de un ion y el estado basal de otro ion. Esto es conocido como interacción de intercambio anisotrópico, o también como la interacción Dzyaloshinskii - Moriya. Cuando actúa entre dos espines \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 produce un término en el Hamiltoniano, $\hat{H}_{DM} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$.

El vector \mathbf{D} desaparece cuando el campo cristalino tiene un centro de inversión de simetría con respecto al centro entre los dos iones magnéticos. Sin embargo, generalmente \mathbf{D} puede no desaparecer y entonces se localizará paralela o perpendicularmente respecto a la línea que conecta a los dos espines, dependiendo de la simetría. La forma que tiene la interacción se da de tal forma que trata de forzar \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 a orientarse en ángulos rectos en un plano perpendicular al vector \mathbf{D} . El efecto usualmente es cantar (rotar levemente) los espines a un ángulo pequeño (Figura 2.2). Esto suele ocurrir en materiales antiferromagnéticos y resulta en un pequeño componente ferromagnético de los momentos el cual se produce de forma perpendicular al eje del espín antiferromagnético. Este efecto es conocido como ferromagnetismo débil. Es encontrado en materiales como: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 y CoCO_3 [26–28].

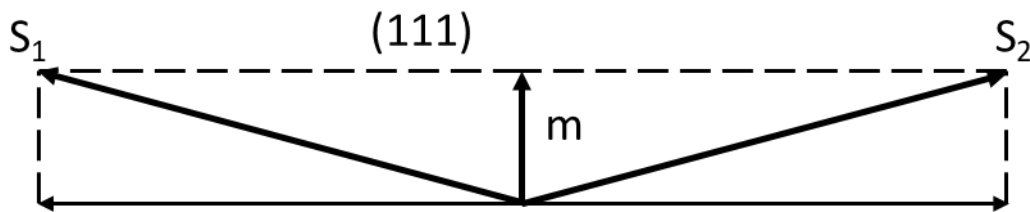


Figura 2.2. Intercambio anisotrópico en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

2.2 Transiciones Ferromagnéticas

2.2.1 Ferromagnetismo

El ferromagnetismo se produce cuando se ordenan los momentos magnéticos en un material de forma paralela y espontanea por debajo de la temperatura de Curie. Usualmente los materiales ferromagnéticos no suelen presentar magnetización espontanea por debajo de la temperatura de Curie debido a que el ordenamiento en dominios suele anular la magnetización total del material. Sin embargo, es posible magnetizarlos utilizando un campo magnético aplicado.

2.2.2 Antiferromagnetismo

El Antiferromagnetismo se origina cuando en un material cristalino existen dos subredes magnéticas de igual magnitud, pero cuyos momentos magnéticos se encuentran ordenados de forma antiparalela de modo tal que aunque existe un orden magnético la resultante de la magnetización es cero. De forma análoga a los materiales ferromagnéticos existe una temperatura de transición en la cual los momentos magnéticos pasan de un estado ordenado a uno desordenado, en el caso de los materiales antiferromagnéticos se conoce como Temperatura de Neel.

2.2.3 Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo podría definirse como un caso de Antiferromagnetismo en el cual una subred magnética tiene un momento magnético mayor a la otra lo cual produce que el ordenamiento antiparalelo de las subredes tenga un resultante diferente de cero, en este caso la temperatura de transición al igual que en los materiales ferromagnéticos es conocida como temperatura de Curie.

2.2.4 Helimagnetismo

Las clases de magnetismo descritas anteriormente son las más simples. Estudios de difracción de neutrones han descubierto una mayor variedad de estructuras. Para algunas interacciones en particular, las estructuras periódicas inconmensuradas y conmensuradas son las más estables, entre las cuales se encuentran las fases helimagnéticas.

Si se considera un cristal uniaxial (hexagonal, tetragonal) en el cual los átomos magnéticos se encuentran en capas paralelas idénticas, y se asume una anisotropía en la cual los momentos se encuentran orientados en el plano de las capas. Y se asume también que en cada capa los momentos se encuentran alineados de forma paralela dando como resultado una magnetización M . Si solo se consideran las interacciones de intercambio dentro de las capas (W_0) y entre la primera (W_1) y la segunda (W_2) capas más cercanas, la energía de la configuración mostrada en la figura 2.3 donde $\varphi_n = n\varphi$ puede ser descrito como:

$$E_{ex} = -\frac{M^2}{2}(W_0 + 2W_1\cos\varphi + 2W_2\cos2\varphi)$$

La minimización de E_{ex} produce tres configuraciones magnéticas:

- 1) Ferromagnetismo ($\varphi=0$)
- 2) Antiferromagnetismo ($\varphi=\pi$)
- 3) Helimagnetismo con θ determinado por $\cos \varphi = -W_1/4W_2$.

La estructura helimagnética es más estable cuando $W_2 < 0$ y $|W_2| > |W_1/4|$. Al igual que con los materiales que presentan una magnetización en bulto igual a cero, las propiedades magnéticas en bulto de un material helimagnético son similares a las propiedades en bulto de los materiales antiferromagnéticos: La susceptibilidad siempre es pequeña y la temperatura de Neel T_N es caracterizada por un máximo de susceptibilidad χ [25].

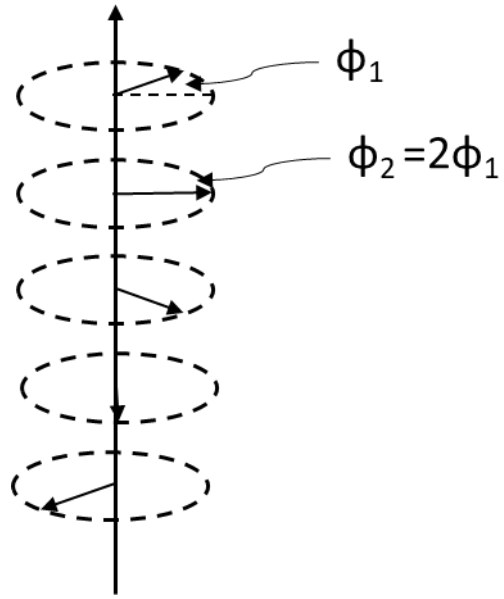


Figura 2.3. Estructura helimagnética

2.3 Multiferroicos

De forma análoga al ordenamiento en los momentos magnéticos pueden ordenarse en un sólido cristalino, las cargas eléctricas también pueden ordenarse dando origen a polarización ferroeléctrica debido al desplazamiento de las cargas eléctricas dentro de la estructura. Este ordenamiento se conoce como ferroelectricidad, usualmente en los sólidos iónicos solo se puede presentar alguno de los dos órdenes ferroelectricidad o ferromagnetismo, ya que el requisito para la ferroelectricidad es que los iones de metales de transición tengan una capa 3d vacía como lo es en el caso del titanato de bario, el cual es ferroeléctrico por debajo de su temperatura de Curie ferroeléctrica $T_c=120$ °C. Por encima de la temperatura de Curie el BaTiO_3 tiene una estructura cubica la cual es paraeléctrica, sin embargo, por debajo de esta temperatura tiene lugar una transición de fase hacia una fase tetragonal ferroeléctrica, en esta fase el ion Ti^{4+} se desplaza a lo largo del eje c, el más largo de la estructura tetragonal dando origen al desplazamiento de carga relativo al orden ferroeléctrico. Ya que el ferromagnetismo requiere que los iones de metales de transición tengan orbitales d parcialmente llenos, la ferroelectricidad y el ferromagnetismo son propiedades mutuamente excluyentes en los compuestos.

Sin embargo, estudios realizados sobre el Cr_2O_3 demostraron la existencia de materiales multiferroicos en este caso fue posible manipular la magnetización mediante un campo eléctrico[29]. Posteriormente se descubrió que la ferrita de bismuto era un material con ambos ordenes, un orden magnético débil producido por el canteo de los espines Fe^{3+} y además ferroelectricidad originada por el par de electrones desapareados en el ion Bi^{3+} y la estructura trigonal. Sin embargo, posee bajos valores de magnetización que impiden o dificultan su aplicación[30].

2.3.1 Multiferroicos tipo I

Los multiferroicos tipo I son aquellos en los cuales el origen de la ferroelectricidad y del ferromagnetismo son diferentes, como lo es en el caso de la ferrita de bismuto, Usualmente este tipo a de materiales tiene un bajo acoplamiento magnetoeléctrico además de temperaturas de transición magnética y ferroeléctrica son distintas debido al origen separado de sus ordenamientos.

2.3.2 Multiferroicos tipo II

En los multiferroicos tipo II la ferroelectricidad tiene origen en el ordenamiento magnético, esto se debe la interacción Dzyaloshinskii-Moriya inversa (figura 2.4), en la cual el canteo de los espines induce un desplazamiento el ion no magnético que une a los espines produciendo una estructura no simétrica y un desplazamiento de cargas eléctricas que da origen a la ferroelectricidad. En este caso El acoplamiento magnetoeléctrico es mayor respecto a los multiferroicos tipo II debido a que el orden magnético y el ferroeléctrico tienen el mismo origen, además la temperatura de transición ferroeléctrica y magnética coinciden por la misma razón [31].

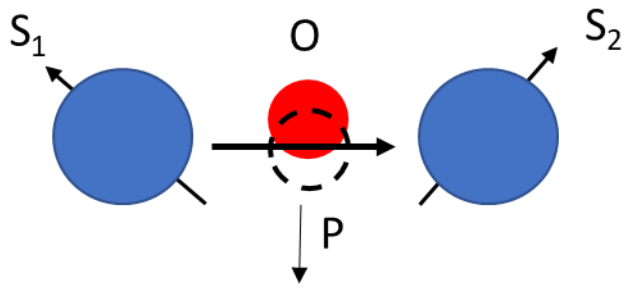


Figura 2.4. Interacción Dzyaloshinskii-Moriya inversa.

2.3.3 Estructura de las hexaferritas tipo Y

Las hexaferritas con estructura cónica se encuentran entre los multiferroicos con mejores posibilidades de obtener un alto acoplamiento magnetoeléctrico a bajos campos magnéticos aplicados. La estructura cristalina de las hexaferritas consiste en el apilamiento repetitivo de 3 bloques estructurales fundamentales: S(MeFe_4O_8 , bloque espinela), donde Me significa un metal de transición divalente, R[(Ba,Sr) Fe_6O_{11}] y T [(Ba,Sr) $_2\text{Fe}_8\text{O}_{41}$]. Las hexaferritas tipo Y presentan un apilamiento alternado de bloques estructurales S y T a lo largo del eje c [32].

La estructura de las hexaferritas tipo Y pertenece al grupo especial $R\bar{3}m$. Debido a que existen demasiados iones en una celda unitaria tan grande, es muy difícil determinar la estructura magnética real en el sistema. Por lo tanto, se emplea una aproximación de bloques; específicamente, el sistema es dividido en dos tipos de bloques ordenados ferrimagnéticamente, los cuales se encuentran apilados de forma intercalada a lo largo del eje c. Estos bloques son llamados bloque L y bloque S, los cuales tienen un momento magnético neto grande y pequeño respectivamente, y los momentos netos son tratados como espines clásicos.

Debido a la complejidad de la estructura, las diferentes anisotropías de los bloques adyacentes y las interacciones de superintercambio entre ellos se han reportado tres estructuras magnéticas diferentes en condiciones de campo aplicado zero: de tornillo, longitudinal cónica (LC) y longitudinal cónica alternada (LCA). En la estructura tornillo los momentos magnéticos se encuentran confinados en un plano perpendicular al eje c. Esta anisotropía planar depende en gran medida de la composición química. Las hexaferritas con menor anisotropía presentan la estructura LC, la cual tiene una magnetización neta a lo largo del eje c así como un componente tipo tornillo a lo largo del plano ab. La magnetización uniforme es susceptible a los campos magnéticos externos, y por lo tanto la estructura LC es canteda fácilmente mediante la aplicación de un campo magnético. Esta estructura cónica canteda puede inducir polarización eléctrica (P) en términos del mecanismo de interacción Dzyaloshinskii-Moriya inversa.

Mientras que los componentes de los bloques L se encuentran alineados de forma ferromagnética a lo largo de eje c para la estructura LC, estos se encuentran alineados de forma anti ferromagnética en la estructura ALC, esta estructura puede promoverse alterando la composición química.

Bajo la acción de un campo magnético perpendicular al eje c, surge un ordenamiento ferrimagnético no coplanar con un vector de onda conmensurado $(0,0,3/2)$. Esta fase inducida por el campo magnético es conocida como la fase FE3. La fase FE3 tiene una estructura de abanico doble, en la cual los momentos del bloque L se encuentran apilados en el plano ab y los momentos del bloque S están apilados en un plano paralelo al eje c y a la dirección del campo aplicado. La polarización espontánea para las hexaferritas tipo Y está asociada a esta fase FE3 [33].

3. Desarrollo experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevará a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos planteados en la presente tesis, y que se engloba en el objetivo general que es optimizar la composición química para obtener hexaferritas tipo Y con comportamiento multiferroico a temperatura ambiente

3.1 Diseño experimental

Para la obtención de hexaferritas tipo Y multiferroicas a temperatura ambiente es necesario estudiar el efecto del dopaje sobre la estructura cristalina, las propiedades magnéticas y dieléctricas, así como la variación de las propiedades dieléctricas bajo la influencia de un campo magnético aplicado (propiedades magnetoelectricas), es necesario llevar a cabo la síntesis y caracterización de hexaferritas con diferentes concentraciones de dopaje y su posterior caracterización. La metodología que se siguió se presenta en la figura 3.1.

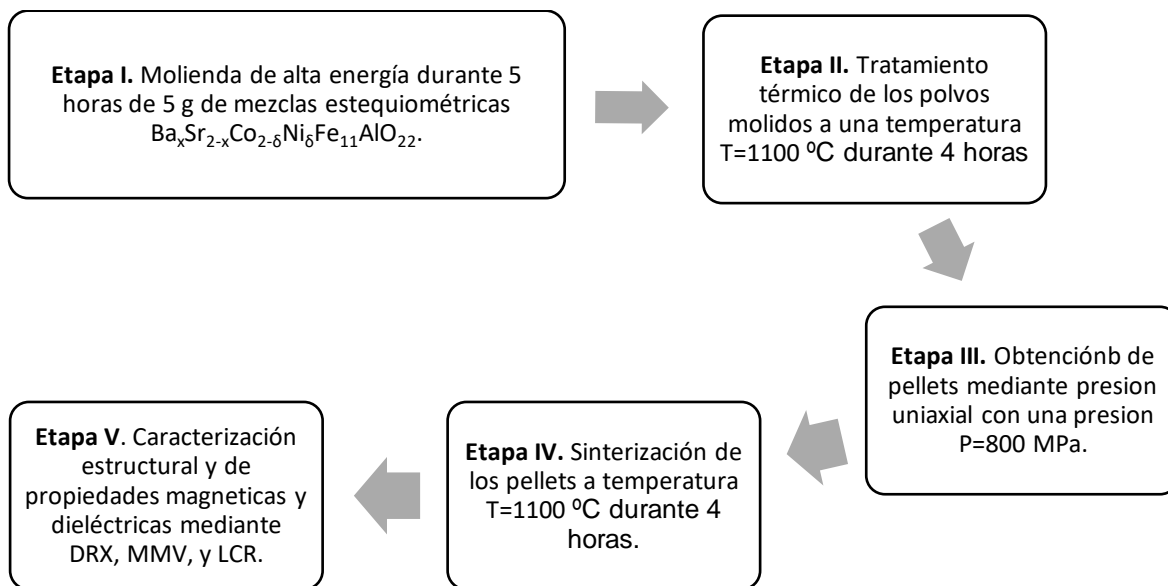


Figura 3.1. Diagrama del desarrollo experimental.

La técnica que se empleó para la síntesis, tal como se ha descrito en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3.1, es la molienda de alta energía durante un periodo de 5 horas utilizando intervalos de molienda de 90 minutos y un intervalo final de 30 minutos; la molienda mecánica homogeniza la concentración de polvos y además promueve la interacción entre las partículas de los óxidos precursores lo cual facilita la cristalización de fases uniformes durante el tratamiento térmico que se llevó a cabo a una temperatura $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. Posteriormente se fabricaron pellets de 0.5 g con un 5% en peso de polivinil alcohol como agente aglutinante utilizando prensado uniaxial en una prensa hidráulica con una presión de 800 MPa, finalmente la sinterización de los pellets se llevó a cabo con una temperatura $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h. En lo que hace referencia a la caracterización, la técnica de difracción de rayos X permitió identificar si la fase obtenida es la deseada, y mediante el uso del método de refinamiento Rietveld se calcularon los parámetros de la estructura cristalina como lo es el tamaño de celda, los parámetros de red así como las distancias y ángulos de enlace, debido a que estos factores determinan el resultado de las interacciones de superintercambio que dan origen a las diferentes fases magnéticas. La magnetometría de muestra vibrante se utilizó para medir las propiedades magnéticas de las hexaferritas, se obtuvo el ciclo de histéresis, así como las curvas de primera emanación en conjunto con un análisis de las primeras derivadas para identificar las transiciones magnéticas de las hexaferritas, además de ensayos de magnetización contra temperatura para determinar los puntos de transición de las fases magnéticas. Se usó un medidor LCR para evaluar las propiedades dieléctricas de las hexaferritas tales como la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas (tangente delta), y en conjunción con el campo aplicado del magnetómetro de muestra vibrante permitió evaluar si existe un acoplamiento entre el estado magnético y ferroeléctrico del material.

Para llevar a cabo el desarrollo experimental, se emplearán una serie de reactivos e instrumentos, los cuales se describen detalladamente a continuación.

3.2 Materiales y reactivos

Para la síntesis de polvos de las hexaferritas tipo Y se utilizaron los reactivos (precursores) mostrados en la Tabla I, en la cual se especifican sus características más relevantes. Tal como se puede observar, se emplearon óxidos que aportan solamente los elementos que conforman el material final, con lo cual se evitó la necesidad de purificar o eliminar elementos o compuestos indeseados, disminuyendo el costo del proceso.

Tabla I. Materiales de Partida.

Reactivo	Pureza %	Peso molecular (g/mol)	Marca
Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	99.9	159.69	Sigma-Aldrich
Óxido de cobalto (CoO)	99.9	74.93	Sigma-Aldrich
Oxido de bario (BaO)	99.9	153.3	Sigma-Aldrich
Oxido de níquel (NiO)	99.9	74.69	Sigma-Aldrich
Oxido de estroncio (SrO)	99.9	103.61	Sigma-Aldrich
Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃)	99.9	101.96	Sigma-Aldrich

3.3 Instrumentos

Se enlistan en la Tabla II los equipos utilizados para la síntesis y caracterización de las hexaferritas tipo Y, en la cual se relacionan las características a determinar con el equipo necesario para su caracterización.

A continuación, se hace una breve descripción de cada uno de los equipos utilizados y su función

Tabla II. Equipos utilizados.

Equipo/Instrumento	Propiedad a determinar
Difractómetro de rayos X	<ul style="list-style-type: none"> • Composición química • Estructura cristalina
Microscopio electrónico de barrido	<ul style="list-style-type: none"> • Morfología y tamaño de partícula
Magnetómetro de muestra vibrante	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades magnéticas • Acoplamiento magnetoeléctrico
Medidor LCR	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades dieléctricas • Acoplamiento magnetoeléctrico
Molino de alta energía	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda • Mezcla

3.3.1 Molino de alta energía

Los molinos de alta energía son sistemas electromecánicos constituidos por un motor eléctrico y elementos mecánicos para producir movimientos cíclicos y suministrar energía cinética a los medios de molienda y los reactivos, adicionalmente cuentan con un dispositivo de control que regula el tiempo de molienda. La molienda es un proceso que favorece la activación superficial de las partículas, se realiza en el interior de los viales que contienen las bolas y los reactivos, los viales son sujetados en prensas móviles y son agitados enérgicamente de manera cíclica, describiendo trayectorias en el espacio parecidas a un ocho o el signo infinito durante un intervalo de tiempo determinado.

La energía proporcionada mediante este tipo de molienda es suficiente para lograr ciertas reacciones y transformaciones en estado sólido. Así también, es posible utilizar la molienda de alta energía como un proceso facilitador de la reacción en estado sólido, activando superficialmente las partículas de los precursores, con la finalidad de disminuir la temperatura y/o tiempo requerido para la difusión. El molino empleado, corresponde con el modelo mixer/mill 8000D, marca Spex Sample Prep.



Figura 3.2. Molino de alta energía SPEX 8000D Mixer/Mill.

3.3.2 Horno eléctrico de mufla tubular

Un horno eléctrico de mufla tubular es un dispositivo de calentamiento eléctrico, utilizado para realizar tratamientos térmicos, purificación y síntesis de materiales en un laboratorio. Este horno está constituido por: una cavidad cilíndrica o tubo abierto en sus extremos, fabricada con un material refractario, un sistema de calentamiento conformado por resistencias eléctricas en forma de serpentines incrustados en una matriz térmicamente aislante y por un controlador electrónico de temperatura, se utilizó atmósfera oxidante (aire).

El horno tubular se utilizó para tratar térmicamente a las muestras con la finalidad de proporcionar la energía suficiente para obtener la fase espinela inversa de la ferrita de cobalto a partir de los polvos molidos. El horno utilizado fue un horno tubular de tres zonas marca Lindberg/Blue como el que se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.3. Horno tubular de tres zonas Linder/Blue.

3.3.3 Difractómetro de rayos x

El difractómetro de rayos X (de polvo) es un aparato utilizado para identificar muestras cristalinas, cuyo fundamento teórico es la ley de difracción de Bragg.

El principio básico de funcionamiento consta de las siguientes etapas: una muestra en polvo montada en un plato porta muestras es irradiada por un haz monocromático de rayos X, posteriormente un sensor registra los haces de rayos X difractados por la muestra y sus ángulos de difracción, una vez registrados los picos de difracción es posible identificar los planos responsables de la difracción y con ello es posible determinar la estructura cristalina y la composición química de la muestra.

El difractómetro utilizado es un Inel Equinox 2000, el cual se apoya en modernos programas computacionales de búsqueda e identificación de elementos y/o compuestos mediante la base de Datos Internacional JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), se presenta una macrofoto del equipo en la Figura 3.4. El difractómetro consta de:

Generador de rayos X Siemens K 710H, Potencia 3 kW.

Tubo de rayos X de Cu tipo FK 60-04 x 12.

Goniómetro vertical Bragg-Bretano automático con detector de centelleo.

Monocromador secundario de grafito en entrada del detector.

Salida digital de datos.



Figura 3.4. Difractómetro Inel Equinox 2000.

3.3.4 Magnetómetro de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es un equipo que permite medir y cuantificar las propiedades magnéticas de los materiales con una alta sensibilidad. El principio del funcionamiento de un VSM es medir la fuerza electromotriz inducida en una muestra cualquiera cuando está vibrando a una frecuencia constante, bajo la presencia de un campo magnético estático y uniforme, H , creado entre los polos de un electroimán.

Cuando la muestra vibra con un movimiento sinusoidal se induce una señal eléctrica en el interior de la bobina de detección, que presentará la misma frecuencia de vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético [34]. Para el presente trabajo se empleó el magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense EV7, mostrado en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Magnetómetro de muestra vibrante

3.3.5 Medidor LCR

El medidor LCR Hioki modelo 3532-50 (inductancia, capacitancia y resistencia) permite medir el comportamiento dieléctrico de compactos en un rango de frecuencias desde 50 Hz hasta 5 MHz. Las mediciones de la constante dieléctrica (permitividad), tangente de delta (pérdidas dieléctricas) y de la impedancia de los compósitos respecto a la frecuencia permiten determinar el comportamiento dieléctrico del material respecto a la frecuencia, permitiendo observar fenómenos de relajación eléctrica en el rango del equipo.

3.4 Métodos

A continuación, se describen los procedimientos que se llevaron a cabo para la síntesis de las muestras en polvo y la posterior preparación de compactos con geometría cilíndrica; y finalmente su caracterización estructural, magnética y dieléctrica.

3.4.1 Mecanosíntesis

Para la obtención de las hexaferritas $Ba_{2-x}Sr_xCo_{2-\delta}Ni_\delta Fe_{11}AlO_{22}$ se utilizaron mezclas estequiométricas de Fe_2O_3 , BaO , SrO , Al_2O_3 , NiO y CoO para obtener 5 gramos de muestra. Los pesos de óxidos precursores se determinaron a través de las relaciones estequiométricas de óxidos metálicos para obtener el compuesto $Ba_{2-x}Sr_xCo_{2-\delta}Ni_\delta Fe_{11}AlO_{22}$, de acuerdo a la reacción:



La mezcla de precursores se introdujo en un vial con un volumen de 50 cm³, junto con bolas de acero de diferentes diámetros, de tal forma que la relación bolas/polvo sea de 10:1, la cual se ha demostrado eficiente para la síntesis de otros cerámicos avanzados dentro del grupo de trabajo donde se llevó a cabo esta tesis. Posteriormente, la mezcla se sometió a 5 horas de molienda en 4 intervalos de 90 minutos y un intervalo final de 30 minutos, con pausas entre los intervalos de molienda de 30 minutos con la finalidad de evitar un calentamiento excesivo del contenido de los viales.

3.4.2 Preparación de los compactos

Una vez efectuada la molienda de las hexaferritas con diferentes composiciones, se prepararon compactos cilíndricos de 0.5 g de peso, de acuerdo a las composiciones deseadas; primero utilizando el molino de alta energía para mezclar con un agregado de 5% en peso de polivinil alcohol como aglutinante durante 2 minutos con una relación de bolas-polvo de 60:1, y posteriormente se introducirán 0.5 g de las mezclas en un dado de 10 mm de diámetro, al cual se le aplicó una presión de 800 MPa durante 20 segundos, finalmente los compactos se sinterizaron.

3.4.3 Tratamiento térmico

Una vez terminado el proceso de compactación, los compactos se sometieron a un tratamiento térmico, durante 4 horas a 1100 °C en una atmosfera de aire, para completar el proceso de síntesis, debido a que la energía suministrada por la molienda no es suficiente para la obtención de la fase hexaferrita.

3.4.4 Difracción de rayos x y refinamiento Rietveld

La difracción de rayos x es una técnica de caracterización cuyo principio de funcionamiento es la dispersión de fotones de rayos x debido a los electrones en los átomos, los cuales al tener un orden periódico producen máximos de intensidad dependiendo de la orientación de la radiación incidente y del material analizado debido a la difracción. Los resultados se presentan en forma de un difractograma en donde en el eje x se encuentra el ángulo de incidencia 2θ de los fotones y en el eje y representa la intensidad de los fotones difractados. Los ángulos de intensidad máxima son determinados por la distancia interplanar que produce la difracción, mientras que la intensidad es determinada por el factor de dispersión de los átomos en los planos, así como la densidad planar.

La ley de Bragg calcula la relación entre la distancia interplanar hkl con la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de fotones mediante $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$.

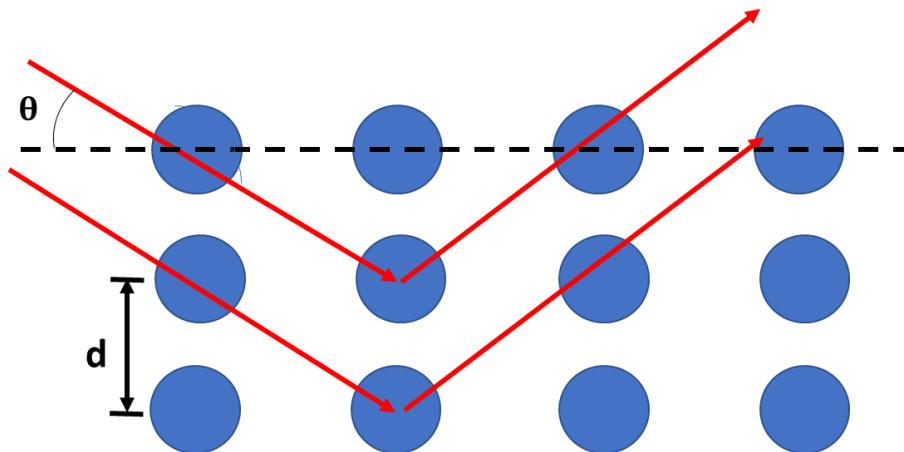


Figura 3.6 Ilustración de la ley de Bragg

Una vez obtenidos los resultados de la difracción de rayos X se utilizó el software Match 2.0 para indexar las fases obtenidas. Debido a que no todas las variaciones en la composición química de los materiales no se encuentran indexadas, es usual usar una fase de referencia, y con ayuda del método de refinamiento Rietveld se crea un modelo matemático del patrón el cual permite calcular con exactitud los parámetros de red de la celda, así como las longitudes de enlace, con esta información es posible estudiar a fondo el efecto de la composición química en la estructura cristalina.

El software utilizado para el refinamiento fue la suite Fullprof.

3.4.5 Análisis de magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante fue utilizada para obtener los ciclos de histéresis magnética, las curvas de primera emanación, además de un escaneo de temperatura para determinar temperaturas de transición magnética.

Las curvas de histéresis y la curva de primera emanación se llevaron a cabo incrementando de forma logarítmica el campo aplicado ya que este tipo de materiales tiene múltiples transiciones magnéticas, algunas a campos bajos del orden de 50 Oe y algunas otras en el rango de 2kOe a 8 kOe. El escaneo de temperatura se realizó con un campo aplicado de 100 Oe.

3.4.6 Estudio de propiedades dieléctricas mediante LCR

Los Estudios de propiedades dieléctricas se llevaron a cabo en un rango de 100 Hz a 1 MHz. Los parámetros medidos fueron la impedancia, el ángulo de fase y la capacitancia, el resto de los parámetros fueron calculados.

3.4.7 Ensayos magnetodieléctricos

Los ensayos magnetodieléctricos se realizaron utilizando el LCR utilizando una prensa diseñada para sostener la muestra en el magnetómetro de muestra vibrante. La forma de realizar el ensayo fue realizar ensayos dieléctricos cambiando manualmente el campo aplicado entre cada ensayo, un vez obtenidos los datos a diferentes campos fue posible estudiar el efecto del campo magnético sobre las propiedades dieléctricas.

4. Resultados

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de las hexaferritas obtenidas. La difracción de Rayos X con ayuda del refinamiento Rietveld permite comprobar que las fases obtenidas son las deseadas y además se puede observar como es que el dopaje químico afecta los parámetros de red a y c , además de que se reveló que algunas distancias de enlace incrementan o disminuyen en proporción a la concentración del ion Ni^{2+} , particularmente los enlaces cercanos al sitio cristalográfico Me5 el cual contiene la mayor proporción de Co^{2+} .

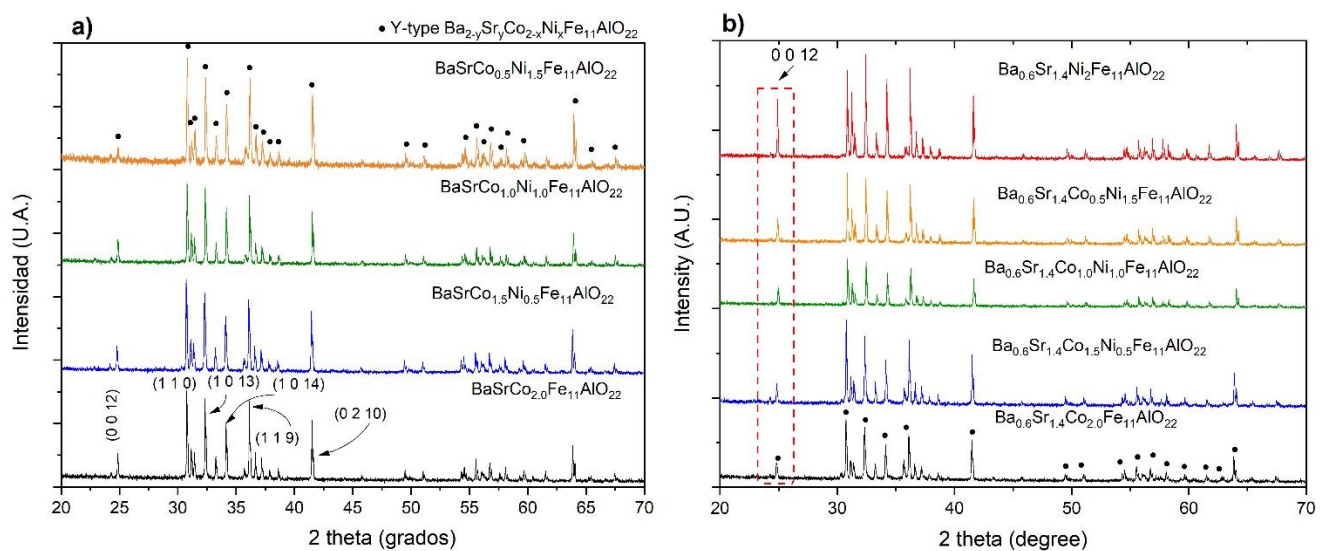


Figura 4.1 Patrones de difracción de polvos obtenidos de hexaferritas tipo Y y con composición $Ba_{2-x}Sr_xCo_{2-5}Ni_xFe_{11}AlO_{22}$.

Los patrones de difracción de rayos x mostrados en la figura 4.1 demuestran que todos los compactos sinterizados son monofásicos y con una estructura cristalina correspondiente a la de hexaferritas tipo Y de acuerdo con el patrón de referencia COD #1008434 correspondiente a la hexaferrita tipo Y Ba-Co con composición química $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$, lo cual confirma que el método de síntesis es eficiente. La diferencia más notable en los patrones se da en la muestra con composición $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$ en la cual se observa un crecimiento preferencial debido al cambio de intensidad relativa correspondiente al pico de difracción del plano hkl (0 0 12).

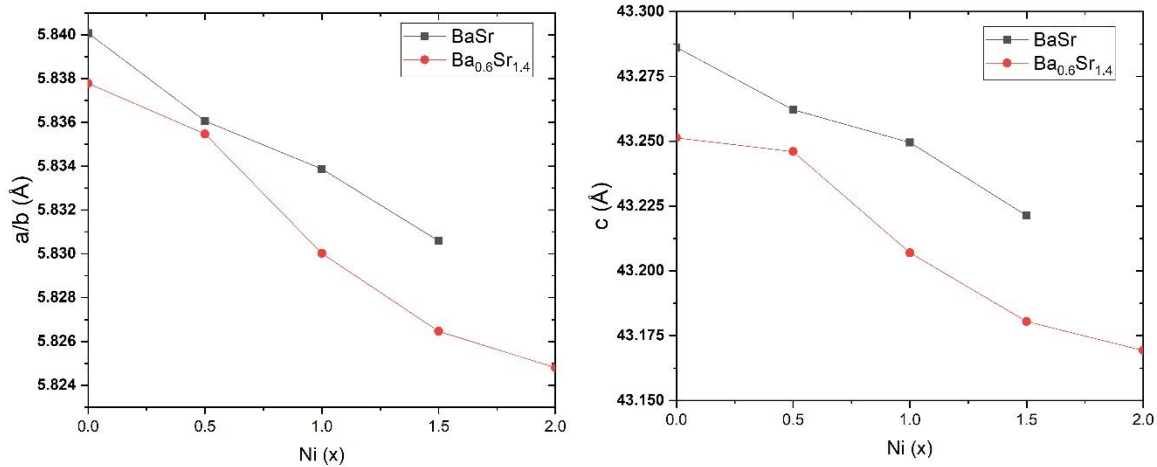


Figura 4.2 Variación de los parámetros de red respecto a la concentración de Ni^{2+} en las composiciones $Ba_{2-x}Sr_xCo_{2-5}Ni_5Fe_{11}AlO_{22}$.

Los resultados del refinamiento Rietveld mostrados en la figura 4.2 demuestran que los parámetros de red a/b y c disminuyen con el aumento de la concentración de Ni^{2+} , también se observa que para las muestras ricas en Sr^{2+} la celda unitaria es más pequeña lo cual concuerda con la diferencia de radio iónico entre el ion $Ba^{2+} \approx 1.42 \text{ \AA}$ y el ion $Sr^{2+} \approx 1.26 \text{ \AA}$. La inclusión de Sr^{2+} en la celda unitaria distorsiona las distancias de enlace Fe-O-Fe en la frontera de los bloques T y S lo cual modifica las interacciones de intercambio y también favorece la estabilización de fases helimagnéticas [18,35,36], la reducción de los parámetros de red proporcional al contenido de Ni^{2+} es consistente con la diferencia de radio iónico entre el $Co^{2+} \approx 0.745 \text{ \AA}$ y $Ni^{2+} \approx 0.69 \text{ \AA}$.

Collomb y colaboradores consideraron 5 principales interacciones de superintercambio en orden decreciente: Me1-O3-Me6, Me3-O4-Me5, Me2-O2-Me5, Me1-O1-Me5 y Me2-O5-Me4, las cuales son las responsables del ordenamiento antiparalelo de los momentos magnéticos entre Me1/Me6, Me3/Me5, Me2/Me5, Me1/Me5 y Me2/Me4 respectivamente [12]. Y La interacción Me2-O2-Me5 es importante debido a que se da en la interfaz de los bloques y las fases magnéticas difieren entre el acoplamiento del momento espín total de los bloques magnéticos S^G y S^P . El refinamiento Rietveld (Figura 4.3) también demostró que a pesar de la contracción de la celda unitaria la distancia de enlace Me5-O2 se incrementa con el contenido de Ni^{2+} en la estructura, debido a que el resultado de las interacciones de superintercambio también es dependiente de la distancia de enlace es posible que este cambio modifique la interacción de superintercambio Me2-O2-Me5 en la cual el Me2 se encuentra en el bloque T (S^G) y el Me5 se encuentra en la frontera T-S ($S^G - S^P$). Los iones Co^{2+} se encuentran de forma preferente en los sitios Me5 con aproximadamente un 60%, el dopaje con níquel debe producir un desplazamiento de los iones Co^{2+} en el sitio Me5 además produce la elongación del enlace Me5-O2 que media la interacción magnética entre los bloques T y S, sin embargo no es posible asegurar que los iones Ni^{2+} sustituyen posición por posición a los iones Co^{2+} debido a que se ha demostrado que las diferentes especies de iones divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} y Co^{2+} , se distribuyen de forma distinta en la estructura cristalina; los iones Zn solo se ubican en posiciones tetraédricas, mientras que los iones Mg^{2+} se distribuyen de forma aleatoria en los 6 sitios de los metales de transición y los iones Co^{2+} se distribuyen $\approx 60\%$ en el sitio Me5 en la frontera T-S y $\approx 27\%$ en el sitio Me2 perteneciente al bloque T. De forma análoga el ion Ni^{2+} debe tener preferencia por situarse en determinados sitios cristalográficos, sin embargo, mediante la técnica de Difracción de rayos X no es posible determinar la distribución exacta de los iones Ni^{2+} . Aun sin poder determinar el contenido excepto de concentración de cada especie iónica los resultados son suficientes para justificar el cambio en las propiedades ya que como se dijo con anterioridad, alterar las distancias de intercambio modifica las interacciones de superintercambio, y además como se presentó en el marco teórico, el superintercambio anisotrópico (λ) que da origen a la ferroelectricidad producida mediante espín también es función de la interacción espín-orbital, y esta interacción es diferente para cada especie iónica.

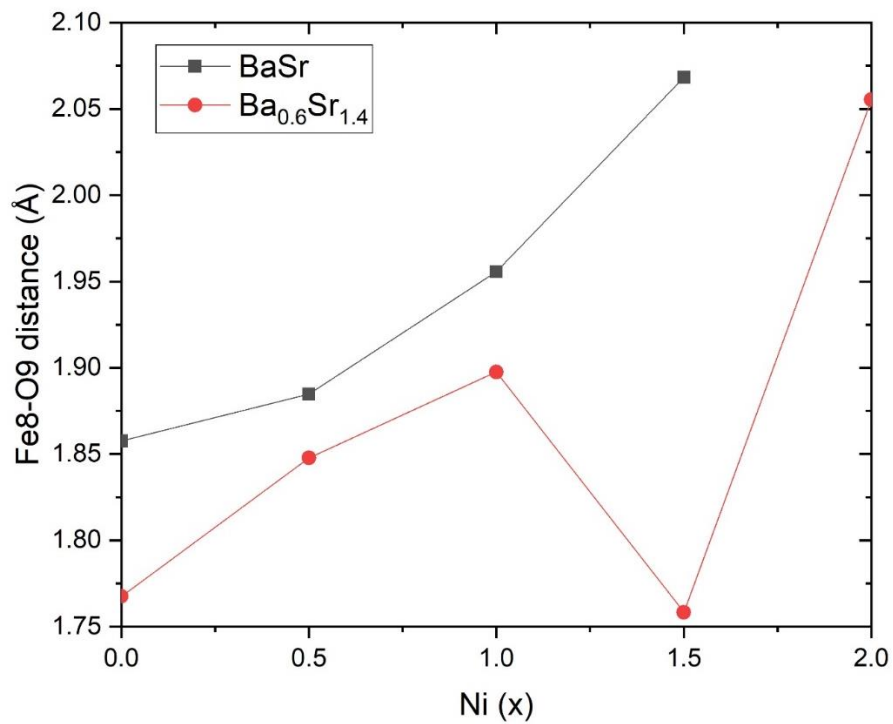


Figura 4.3 Variación de la distancia de enlace Me5(Fe8)-O2(O9) en hexaferritas tipo Y con composiciones $Ba_{2-x}Sr_xCo_{2-5}Ni_5Fe_{11}AlO_{22}$.

Los ciclos de histéresis magnética de las muestras con composición $\text{BaSrCo}_{2-\delta}\text{Ni}_x\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ se muestran en la figura 4.4 el incremento en contenido de Ni^{2+} produce una reducción en la magnetización e incrementa la diferencia de campo aplicado entre las transiciones magnéticas que se observan, la escala logarítmica ayuda a apreciar con mayor facilidad los cambios en las transiciones magnéticas de las hexaferritas tipo Y. El campo de transición magnética es cambiado gradualmente de 900 Oe , 1000 Oe, 2000 Oe y 3750 Oe para concentraciones de $\text{Ni}=0.0, 0.5, 1.0$ y 1.5 respectivamente. Los cambios en la magnetización y en los campos de transición magnética son un indicio de la modulación de la estructura magnética y una potencial estabilización de fases multiferroicas a temperatura ambiente. Las muestras $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_{2-\delta}\text{Ni}_x\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ Muestran la misma tendencia de disminución de la magnetización y el incremento del campo de transición magnética de 1110 Oe, 1200 Oe, 1400 Oe, 3250 Oe y 7250 Oe para las muestras con $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ y 2.0 respectivamente. La disminución en la magnetización con la adición de Ni^{2+} esta relacionada con el cambio de fase de LC a ALC ya en la LC los momento G se encuentran ordenados ferrimagnéticamente, mie tras que en la fase ALC el ordenamiento entre los momento se espín G se ordenen de forma antiferromagnética lo cual reduce la magnetización total de las hexaferritas.

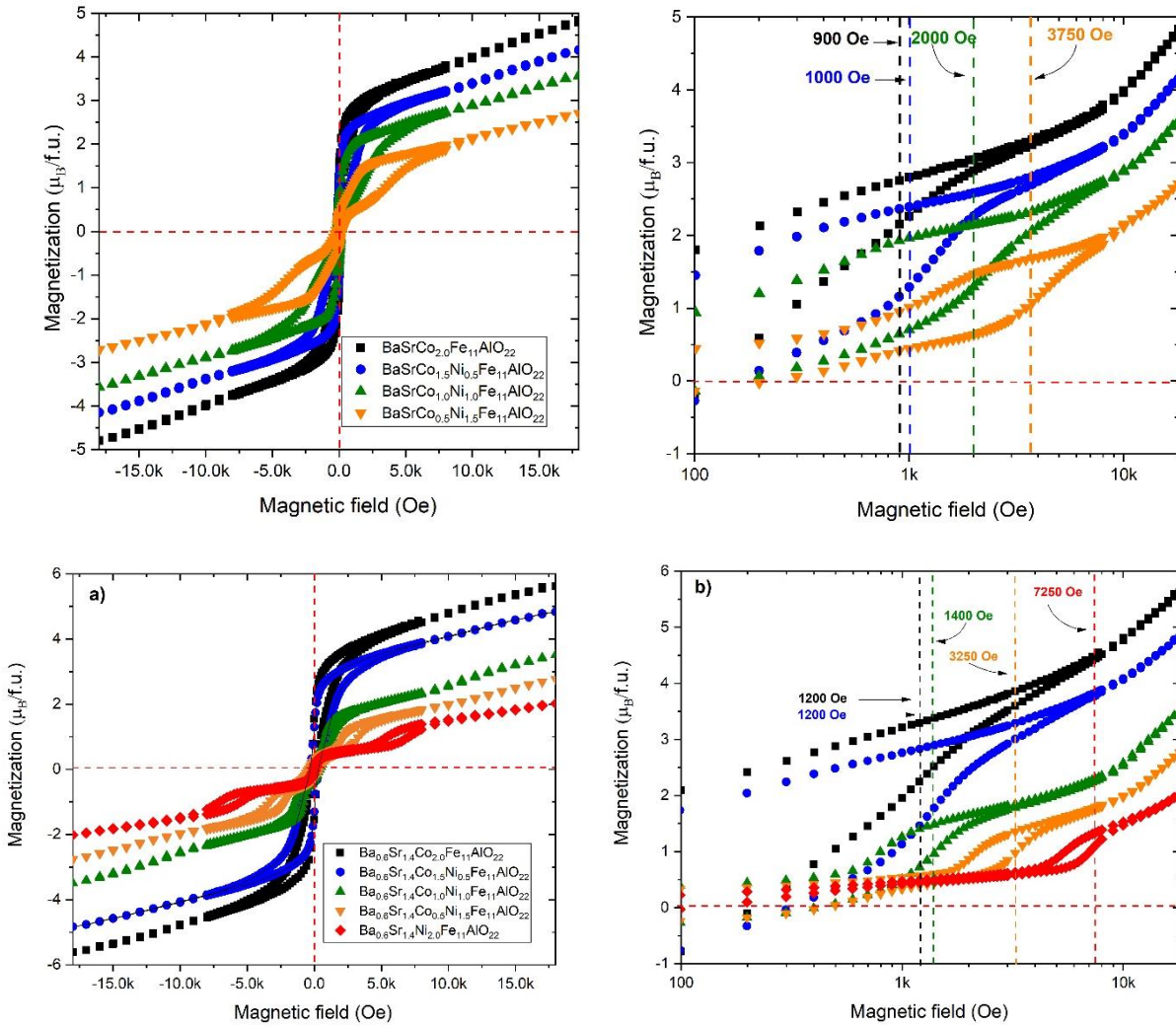


Figura 4.4 Ciclos de histéresis de pellets sinterizados durante 4h con composición; $Ba_{2-x}Sr_xCo_{2-0.5x}Ni_{0.5x}Fe_{11}AlO_{22}$. escala lineal izquierda, escala logarítmica derecha.

Las curvas de primera magnetización en conjunto con la derivada de la magnetización respecto al campo magnético aplicado son útiles para observar las diferentes transiciones magnéticas en las hexaferritas tipo Y.

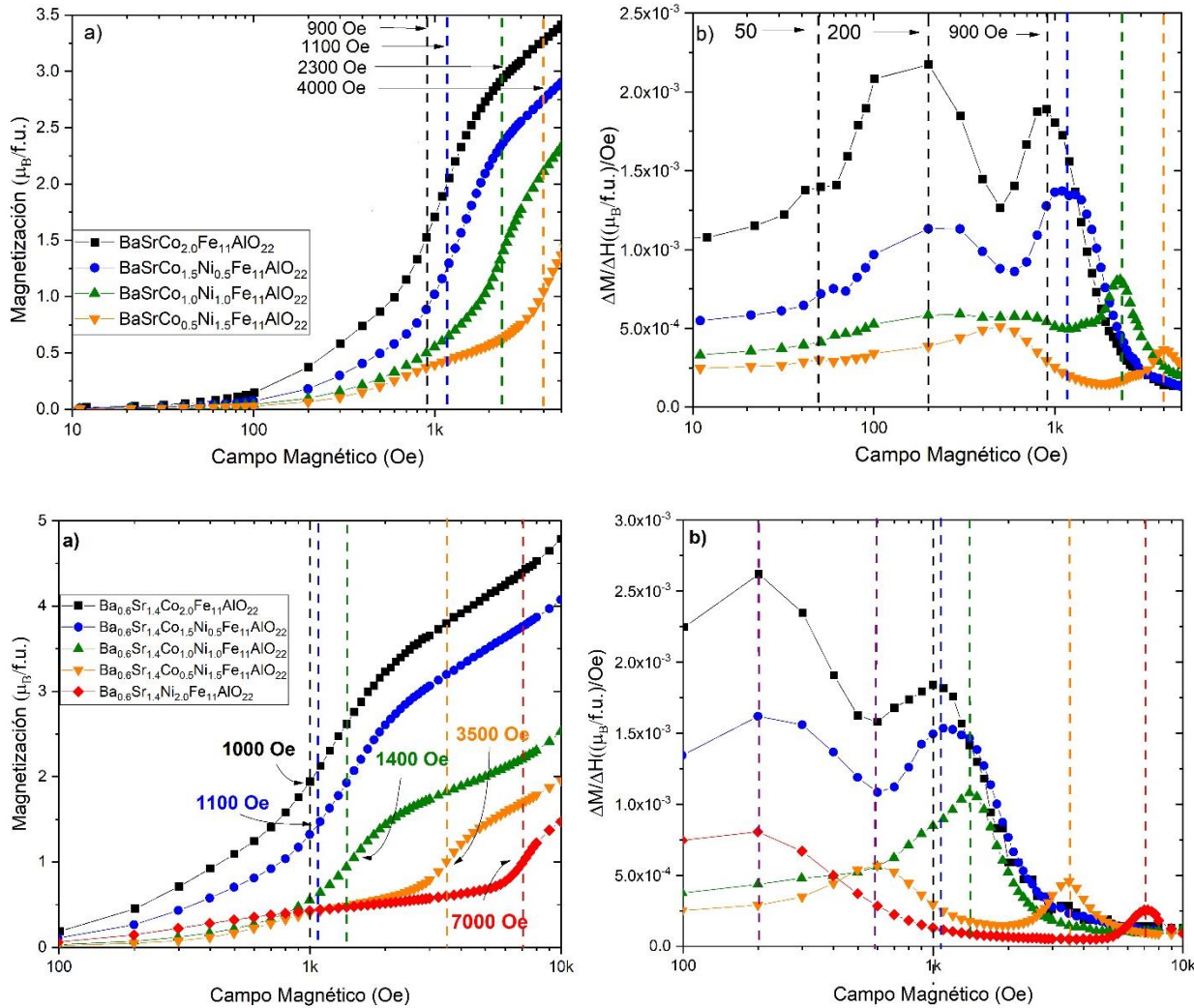


Figura 4.5 Curvas de primera emanación magnética (derecha) y la derivada de la magnetización Vs campo aplicado en la primera emanación (izquierda) de hexaferritas tipo Y $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-6}\text{Ni}_\delta\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$.

La parte superior de la figura muestra las curvas de las hexaferritas con una proporción Ba-Sr 1:1; La muestra con $x=0.0$ exhibe 3 diferentes picos en la derivada de la magnetización a 50 Oe, 200 Oe y 900 Oe lo cual es un indicio de tres diferentes transiciones magnéticas, al incrementar el contenido de níquel a $x=0.5$ los campos de activación de las dos primeras transiciones se mantienen virtualmente sin cambios mientras que disminuye el valor máximo del pico de las derivadas lo cual es consistente con la disminución en la magnetización y estabilización de la fase ALC, mientras la última transición cambia de 900 Oe a 1100 Oe. Para la muestra con $x=1.0$ las primeras dos transiciones han sido suprimidas o atenuadas y solo se observa un amplio pico que va de 100 a 1000 Oe y la última transición sucede hasta 2300 Oe, finalmente para la muestra con $x=1.5$ solo se observan dos picos de transición a 300 Oe y a 4000 Oe.

Para la familia de hexaferritas con alto contenido de estroncio las curvas de primera magnetización y sus derivadas en la parte inferior de la figura 4.5 solo se observan dos transiciones magnéticas, aunque la ausencia de la primera transición puede deberse a la falta de datos a campos magnéticos por debajo de los 100 Oe. La primera transición sucede en un campo aplicado de ≈ 200 Oe para las muestras con $x=0.0, 0.5$ y 2.0 . Mientras la muestra con $x=1.5$ exhibe su primera transición hasta los 600 Oe, la muestra con $x=1.0$ la primera transición es suprimida. La segunda transición magnética ocurre a 1000 Oe, 1100 Oe, 1400 Oe, 3500 Oe y 7000 Oe para las muestras con $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ y 2.0 respectivamente.

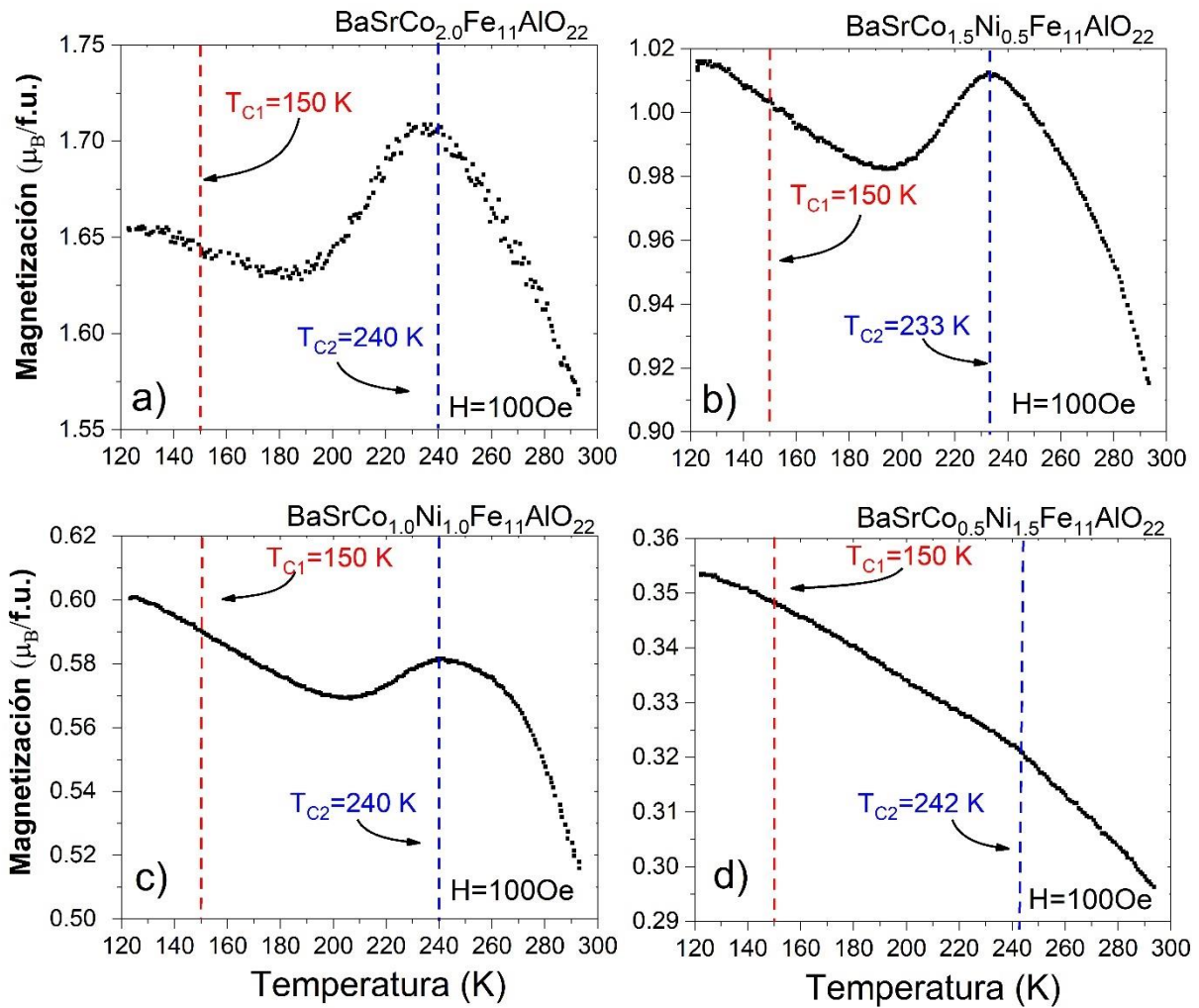


Figura 4.6 Escaneo de temperatura para de hexaferritas tipo Y con proporción Ba-Sr 1:1

Las hexaferritas tipo-Y tienen diferentes fases magnéticas las cuales son dependientes del campo magnético y temperatura, con la finalidad de observar la transición de las fases magnéticas se llevó a cabo un barrido de temperatura de 123 K a 293 K mientras se aplicó un campo magnético de 100 Oe a las muestras. Los resultados son mostrados en la figura 4.6. El comportamiento observado demuestra la existencia de dos temperaturas de transición diferentes. Tc1 es la transición de la fase magnética longitudinal cónica hacia la fase de tornillo, Tc2 separa las fases de tornillo y la fase ferrimagnética colineal. El incremento en la magnetización en Tc1 respecto a la magnetización Tc2 en la muestra con $\delta=1.0$ es un signo de la estabilización de la fase ferroeléctrica FE2, similar al efecto que produce el incremento de concentración en el sistema $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{22}$, el cual es producido por la distorsión debido al radio iónico menor del ion $\text{Sr}^{2+} \approx 1.27 \text{ \AA}$ respecto al radio iónico del ion $\text{Ba}^{2+} \approx 1.43 \text{ \AA}$, el cual también tiene el efecto de reducir los parámetros de red. Este mismo efecto es inducido por la inclusión del ion Ni^{2+} en la estructura. La composición con valor $x=1.5$ no exhibe el pico relacionado con la Tc2

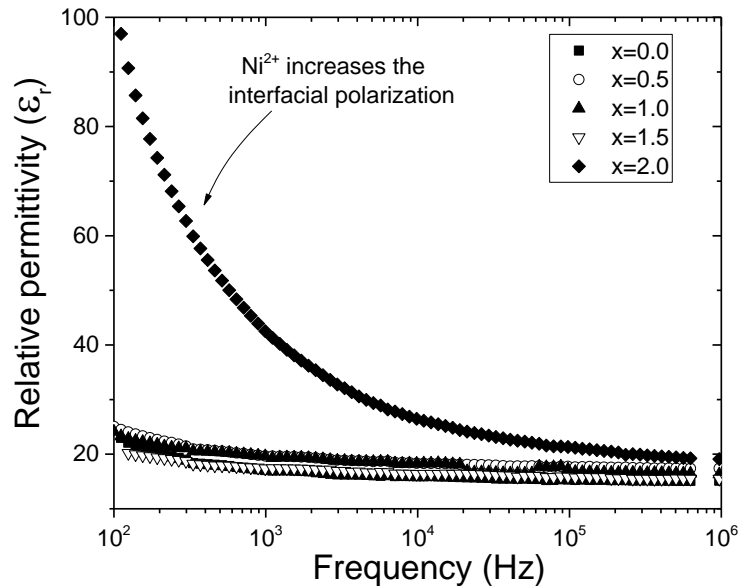


Figura 4.7: Permitividad relativa a 294 K de pellets con composición $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_{2-5}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ variando x de 0 a 2.0 ($\Delta\delta=0.05$).

La permitividad relativa (ϵ_r) para las hexaferritas con composición $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_{2-5}\text{Ni}_x\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ en un rango de 100 Hz a 10^6 es mostrada en la figura 4.7. Como puede observarse, todas las muestras tienen valores bajos de polarización interfacial a bajas frecuencias con valores de hasta $\epsilon_r = 24$ a 100 Hz, mientras que la muestra con un contenido de níquel $x=2.0$ exhibe valores de permitividad relativa de hasta $\epsilon_r = 100$ a 100Hz, esto se debe a la inclusión del ion Ni^{2+} , lo cual mejora la conductividad y por lo tanto la acumulación de portadores de carga en las interfaces del grano. El incremento en la permitividad a 1 MHz también es proporcional con la concentración de níquel mostrando un incremento de $\epsilon_r=15$ a $\epsilon_r=20$.

En la figura 4.8 se muestra la relación entre la conductividad eléctrica (σ) y el módulo dieléctrico imaginario (M'') para confirmar el origen de la modificación en la permitividad relativa. Como se puede observar en la figura 4.8 a, las conductividades de las muestras con una concentración de níquel por debajo de $x=1.5$ son muy similares y exhiben valores menores a la muestra con $x=2.0$ a bajas frecuencias, pero a altas frecuencias, mayores a 1000 Hz, debido a la mayor frecuencia de relajación de la conductividad de corriente continua. Como puede ser observado la relajación de la conductividad de corriente continua para las muestras con contenido menor a $x=1.5$ sucede a frecuencias menores que 111 Hz, que corresponde a la muestra con $x=0.0$. La relajación de la conductividad de corriente continua para la muestra con $x=2.0$ sucede a una frecuencia de 2961 Hz, lo cual explica la mayor polarización interfacial de la muestra debido a un mayor transporte de cargas.

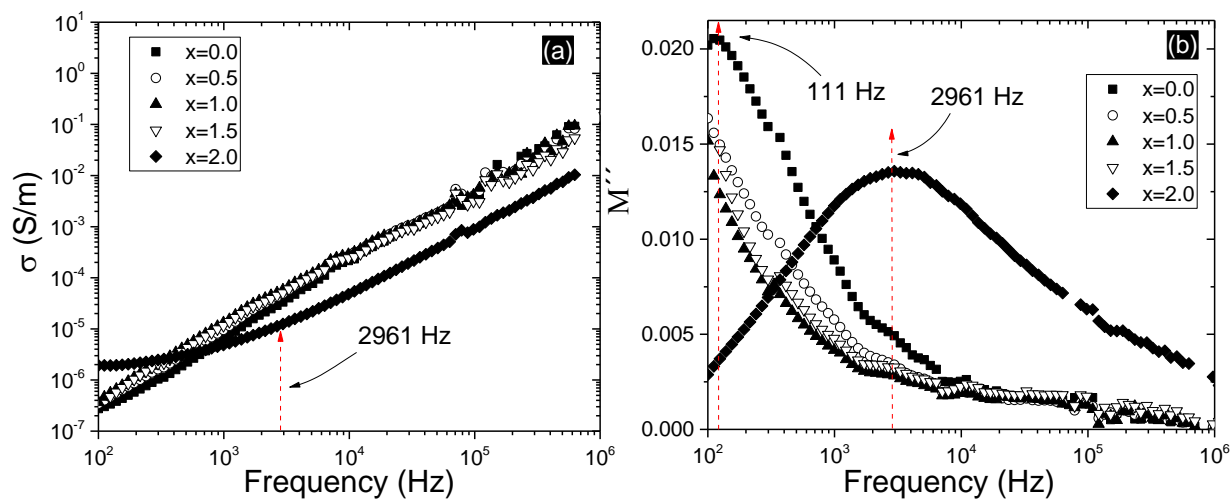


Figura 4.8: (a) Conductividad eléctrica (σ) y (b) gráfica de modulo imaginario (M'') contra frecuencia de Ba_{0.6}Sr_{1.4}Co_{2-δ}Ni_δFe₁₁AlO₂₂ pellets variando x de 0 a 2.0 ($\Delta\delta=0.05$).

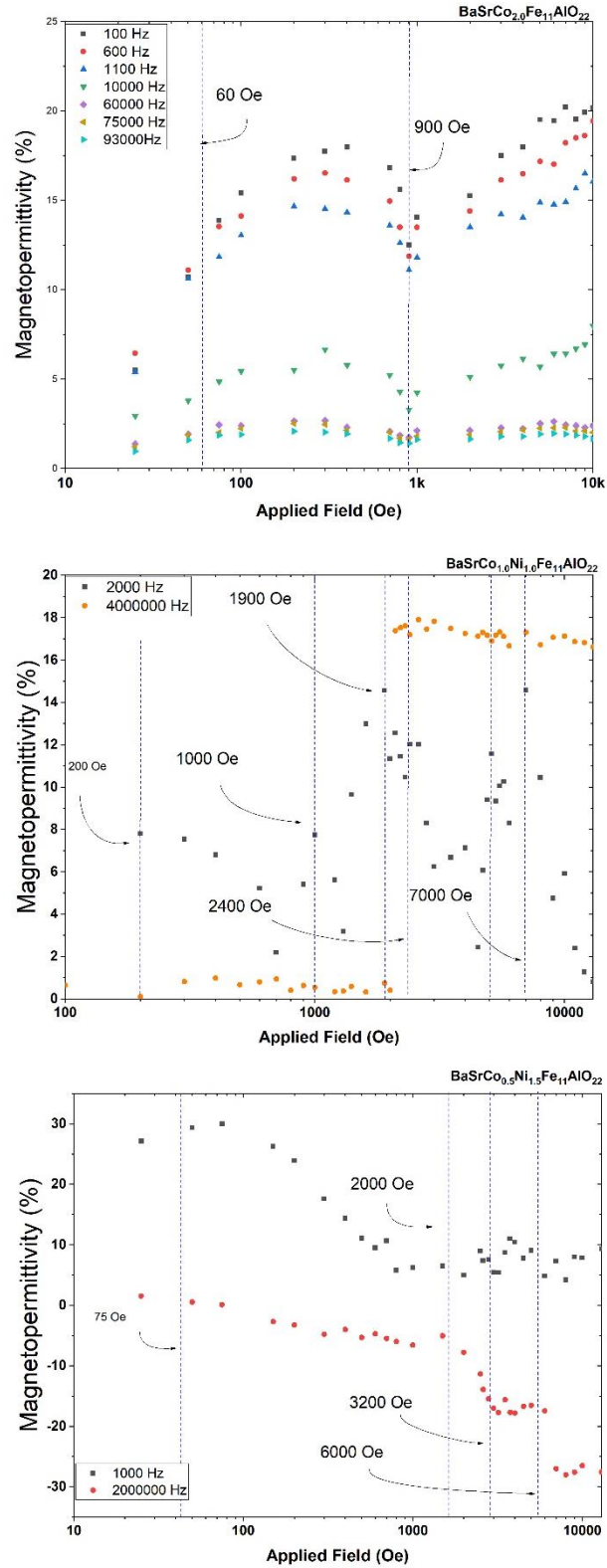


Figura 4.9: Magneto-permitividad de pellets con composición $\text{BaSrCo}_{2-5}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$, variando el contenido de níquel : (a) $x=0.0$ mol, (b) $x=0.5$ mol, (c) $x=1.0$ mol and (d) $x=1.5$ mol.

La figura 4.9 muestra los resultados de magnetopermitividad de las muestras con composición $\text{BaSrCo}_{2-\delta}\text{Ni}_\delta\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$. La muestra sin níquel $x=0.0$ (figura 4.9 a) exhibe magnetopermitividad positiva, relacionada con el fenómeno de dispersión de espín, cuando el campo aplicado es de 900 Oe hay un mínimo de valor de magnetopermitividad el cual coincide con el campo de transición $H_{c1}=900$ Oe. La composición $x=1.0$, figura 4.9 b, tiene picos en la magnetopermitividad relacionada con los portadores de carga medida a una frecuencia de 1×10^3 Hz, lo cual corresponde a los campos de transición magnética, las mediciones llevadas a cabo con una frecuencia de 4×10^6 Hz en la magnetopermitividad mostraron un incremento súbito a 1900 Oe de campo magnético aplicado lo cual es signo de polarización dipolar debido a la ferroelectricidad producida mediante el ordenamiento de los espines, es coincidente con la transición magnética observada en torno a los 2 kOe en las figuras 4.4 y 4.5, por lo que se puede afirmar que se ha logrado un cambio en la polarización eléctrica mediante la aplicación de campo magnético. Un efecto similar es observado en la muestra $x=1.5$, figura 4.9 c donde los picos de la magnetopermitividad debidos a la polarización interfacial que ocurren a una frecuencia de 1×10^3 Hz son un efecto secundario producido por un cambio en la resistividad de la muestra cuando ocurre una transición magnética; mientras la magnetopermitividad medida a una frecuencia de 2×10^6 Hz tiene dos zonas de variación lineal de la permitividad relativa respecto el campo magnético aplicado relacionadas con la ferroelectricidad originada por los espines, la primera de 756 Oe hasta 2000 Oe y la segunda de 2000 Oe hasta 3200 Oe.

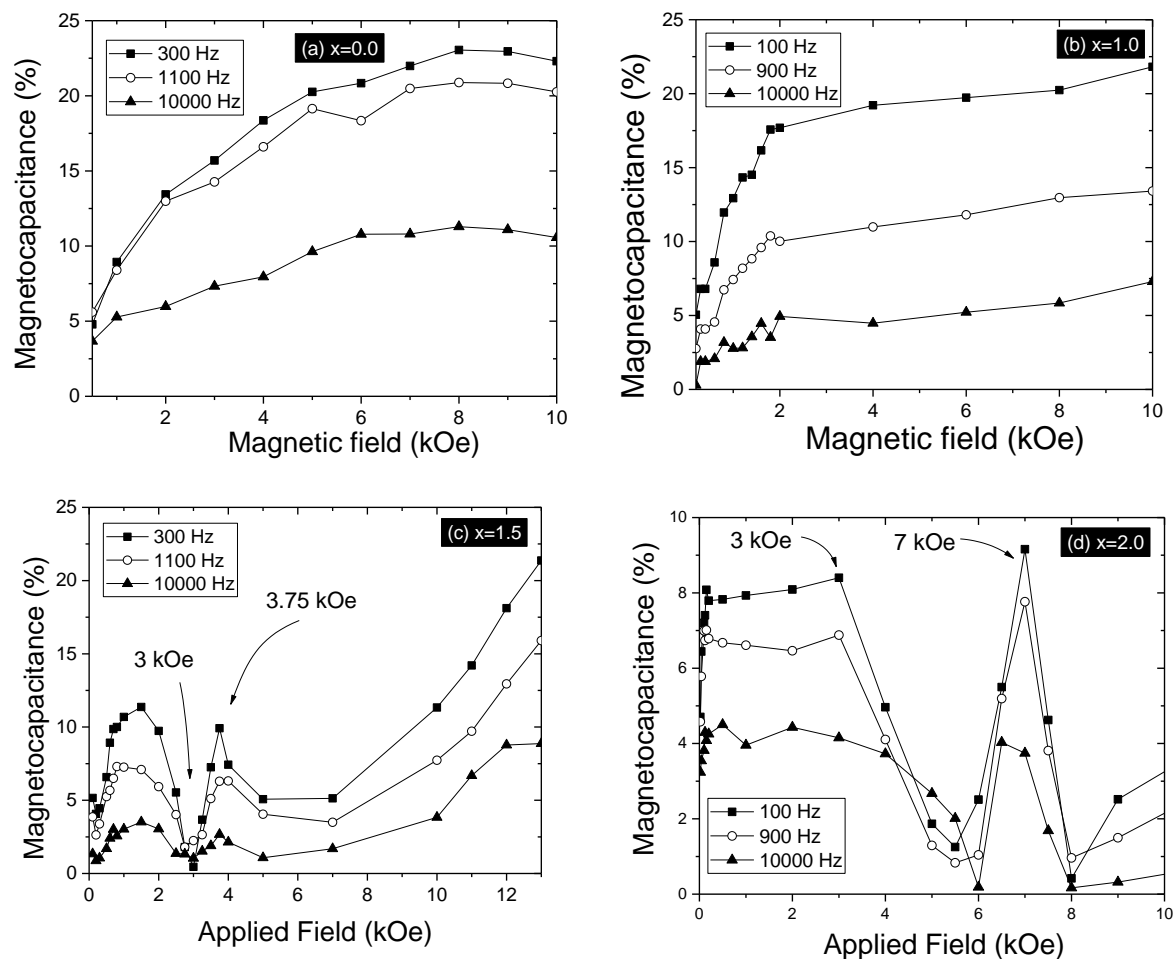


Figura 4.10: Magneto capacitancia de pellets con composición $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_{2-\delta}\text{Ni}_\delta\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ variando x de 0 hasta 2.0 ($\Delta_\delta=0.05$).

La magnetocapacitancia para los pellets con composición $v \text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_{2-5}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ es mostrada en la figura 4.10. Como puede observarse, con excepción de la muestra con $x=0.5$ la cual no exhibe ningún efecto medible de magneto capacitancia, todas las muestras tiene un comportamiento de Magneto capacitancia positivo el cual tiene origen en la dispersión de espín durante el transporte de carga dentro de los granos. Las muestras con $x=0.0$ y 1.0 exhiben un comportamiento típico de Magnetocapacitancia el cual es proporcional al campo aplicado, alcanzando valores de hasta 23% a 10 kOe de campo aplicado. Las muestras con $x=1.5$ y $x=2.0$ muestran un incremento en la Magneto capacitancia para campos magnéticos por debajo del segundo campo de transición magnética, y cerca de los campos de transición de 3250 Oe y 7250 Oe respectivamente. Los valores de magnetocapacitancia bajan a cero durante los campos de transición a 3000 Oe para la muestra con $x=1.5$ y 6000 Oe para la muestra con $x=2.0$; a campos más altos que el campo de transición la Magneto capacitancia vuelve a valores de hasta 10 %.

El comportamiento magneto capacitivo cercano a los campos de transición está relacionado con el reordenamiento de las estructuras magnéticas durante la transición de fase magnética o no fueron observados efectos de magnetocapacitancia en frecuencias mayores a 20 kHz por lo tanto en esta muestras no hay indicio de acoplamiento magnetoeléctrico, es necesario realizar más estudios a profundidad para identificar el mecanismo que produce la magnetocapacitancia, los picos están relacionados con la saturación y el alineamiento de los dominios de las fases magnéticas y el abrupto cambio a valores cero de magnetocapacitancia puede deberse al reacomodo de las estructuras magnéticas durante la transición de fase, lo cual produce una dispersión de espín durante la transición de fase mgnética.

Conclusiones

Hexaferritas tipo Y fueron sintetizadas de forma exitosa mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. La molienda permitió obtener muestras con alta pureza química utilizando tratamientos térmicos con pocas horas de duración, 4 horas comparado con tratamiento térmicos de 12 h para las hexaferritas tipo Y obtenidas mediante reacción en estado sólido. El dopaje con níquel produce una reducción en los parámetros de red de la celda unitaria sin embargo produce un incremento en la distancia de enlace Fe8-O9 mientras la distancia de enlace Ba-O7 es reducida. La reducción de los parámetros de red está relacionada con la estabilización de las fases helimagnéticas las cuales hacen una transición hacia las fases ferroeléctricas producidas mediante espín al aplicar un campo magnético.

El efecto del níquel en la estabilidad de las fases magnéticas se observa en la magnetización dependiente de la temperatura para las muestras con relación Ba:Sr 1:1, donde el pico de magnetización en Tc2 es disminuido al incrementar la concentración de níquel, que está relacionado con la estabilización de las fases ferroeléctricas FE2 y FE3, además de que las muestras con concentración de Ni²⁺=1.0 y 1.5 demostraron ser polarizadas eléctricamente mediante un campo magnético aplicado. Ambas muestras son interesantes ya que la polarización espontánea de la muestra con $\delta=1.0$ tiene una polarización abrupta cuando sucede la transición magnética hacia la fase ferroeléctrica mientras la muestra con $\delta=1.5$ exhibe dos zonas de variación continua de la permitividad respecto al campo magnético aplicado además de un cambio abrupto en la permitividad, esta variedad de comportamiento puede ser utilizada para desarrollar nuevos tipos de dispositivos o sensores de campo magnético,

Los ciclos de histéresis magnética confirmaron que las propiedades magnéticas y los campos de transición han sido modificados mediante el dopaje, esto es debido a que el origen de las fases magnéticas es resultado de 6 interacciones de superintercambio dominantes, entre los iones de metales de transición. La distancia de las interacciones (distancia de enlace) determina el resultado de estas interacciones. El níquel afecta principalmente la posición Me5, este sitio cristalográfico es la frontera entre los bloques de espín cuya interacción determina las fases magnéticas estables a temperatura ambiente.

Las composiciones optimas que demuestran tener un comportamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente son $\text{BaSrCo}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ y $\text{BaSrCo}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$,

Se ha logrado el objetivo de esta tesis el cual es la síntesis de hexaferritas tipo Y con acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente utilizando el método de molienda mecánica asistida con tratamiento térmico.

Referencias

- [1] H. Katsura, N. Nagaosa, A. v. Balatsky, Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets, *Phys Rev Lett.* 95 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.057205>.
- [2] S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, Y. Tokura, Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet, *Science* (1979). 319 (2008) 1643–1646. <https://doi.org/10.1126/science.1154507>.
- [3] X. Rocquefelte, K. Schwarz, P. Blaha, S. Kumar, J. van den Brink, Roomerature spin-spiral multiferroicity in high-pressure cupric oxide, *Nat Commun.* 4 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3511>.
- [4] T. Kimura, Magnetoelectric hexaferrites, *Annu Rev Condens Matter Phys.* 3 (2012) 93–110. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101>.
- [5] T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S. Picozzi, K. Shimizu, T. Kimura, Giant spin-driven ferroelectric polarization in TbMnO₃ under high pressure, *Nat Commun.* 5 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms5927>.
- [6] G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, *Advanced Materials.* 21 (2009) 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>.
- [7] Y.H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S.J. Han, Q. He, N. Balke, C.H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S.X. Wang, R. Ramesh, Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic, *Nat Mater.* 7 (2008) 478–482. <https://doi.org/10.1038/nmat2184>.
- [8] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, Tunnel junctions with multiferroic barriers, *Nat Mater.* 6 (2007) 296–302. <https://doi.org/10.1038/nmat1860>.
- [9] K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, H. Umetsu, T.H. Arima, Ferroelectric polarization reversal by a magnetic field in multiferroic Y-type hexaferrite Ba₂Mg₂Fe₁₂O₁₂, *Applied Physics Express.* 1 (2008) 0313011–0313013. <https://doi.org/10.1143/APEX.1.031301>.
- [10] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, An investigation of the magnetic properties of Co₂Y hexaferrite, 1100. www.elsevier.com/locate/matlet.
- [11] S. Hirose, K. Haruki, A. Ando, T. Kimura, Mutual control of magnetization and electrical polarization by electric and magnetic fields at room temperature in Y-type BaSrCo₂-xZn xFe₁₁AlO₂₂ ceramics, *Appl Phys Lett.* 104 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4862432>.
- [12] A. Collomb, J. Muller, R. Argoud, Low-temperature studies of two Y-type hexagonal ferrites: BaZnFe₆O₁₁ and BaCoFe₆O₁₁, *J Magn Magn Mater.* 130 (1994) 367–376. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)90696-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90696-3).

- [13] A. Collomb, M.A. Hadj Farhat, J.C. Joubert, Cobalt location in the Y-type hexagonal ferrite: BaCoFe₆O₁₁, Mater Res Bull. 24 (1989) 453–458. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90027-5).
- [14] J. Muller, A. Collomb, T. Fournier, I. Harrowfield, D. Samaras, Composition and structure of some [Ba_{1-p}Sr_p]ZnFe₆O₁₁ Y-type hexagonal ferrites, J Magn Magn Mater. 102 (1991) 305–313. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90143-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90143-X).
- [15] A. Collomb, J. Muller, J.C. Guitel, J.M. Desvignes, Crystal structure and zinc location in the BaZnFe₆O₁₁ Y-type hexagonal ferrite, J Magn Magn Mater. 78 (1989) 77–84. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(89\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(89)90089-9).
- [16] T. Nakajima, Y. Tokunaga, M. Matsuda, S. Dissanayake, J. Fernandez-Baca, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, T.H. Arima, Magnetic structures and excitations in a multiferroic Y-type hexaferrite BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂, Phys Rev B. 94 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195154>.
- [17] S. Utsumi, D. Yoshida, N. Momozawa, Superexchange interactions of (Ba_{1-x}Sr_x)₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ system studied by neutron diffraction, J Physical Soc Japan. 76 (2007). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.034704>.
- [18] N. Momozawa, FieldInducedCommensurateIntermediatePhasesInHelimagnet_BaSrZnFe₁₂O₂₂, (1993).
- [19] F. Wang, T. Zou, L.Q. Yan, Y. Liu, Y. Sun, Low magnetic field reversal of electric polarization in a Y-type hexaferrite, Appl Phys Lett. 100 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3697636>.
- [20] S. Shen, L. Yan, Y. Chai, J. Cong, Y. Sun, Magnetic field reversal of electric polarization and magnetoelectric phase diagram of the hexaferrite Ba_{1.3}Sr_{0.7}Co_{0.9}Zn_{1.1}Fe_{10.8}Al_{1.2}O₂₂, Appl Phys Lett. 104 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4862690>.
- [21] H. Chang, H.B. Lee, Y.S. Song, J.H. Chung, S.A. Kim, I.H. Oh, M. Reehuis, J. Schefer, Al doping effect on magnetic phase transitions of magnetoelectric hexaferrite Ba_{0.7}Sr_{1.3}Zn₂(Fe_{1-x}Al_x)₁₂O₂₂, Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 85 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064402>.
- [22] J. Vít, F. Kadlec, C. Kadlec, F. Borodavka, Y.S. Chai, K. Zhai, Y. Sun, S. Kamba, Electromagnon in the Y-type hexaferrite BaSrCoZnFe₁₁AlO₂₂, Phys Rev B. 97 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.134406>.
- [23] C.B. Park, K.W. Shin, S.H. Chun, J.H. Lee, Y.S. Oh, S.M. Disseler, C.A. Heikes, W.D. Ratcliff, W.S. Noh, J.H. Park, K.H. Kim, Control of magnetoelectric coupling in the Co₂ γ-type hexaferrites, Phys Rev Mater. 5 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.034412>.
- [24] B. Georgieva, S. Kolev, K. Krezhov, C. Ghelev, D. Kovacheva, L.M. Tran, M. Babij, A. Zaleski, B. Vertruyen, R. Closset, T. Koutzarova, Effect of Ni and Al substitution on the magnetic properties of Y-type hexaferrite Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{11.92}Al_{0.08}O₂₂ powders, in: J Phys Conf Ser, IOP Publishing Ltd, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1859/1/012067>.
- [25] Buschow K. H. J., Materials science and technology. A comprehensive treatment. Vol. 3B. Electronic and magnetic properties of metals and ceramics. Pt. 2, W, 1994.

- [26] Blundell Stephen, *Magnetism in Condensed Matter*, 2001.
- [27] I. Dzyaloshinsky, *A THERMODYNAMIC THEORY OF “WEAK” FERROMAGNETISM OF ANTIFERROMAGNETICS*, 1958.
- [28] T. Moriya, Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism, *Physical Review*. 120 (1960) 91–98. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>.
- [29] Astrov D. N., Magnetolectric effect in chromium oxide, *Sov. Phys. JETP*. 13 (1961) 729-733.
- [30] G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, *Advanced Materials*. 21 (2009) 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>.
- [31] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, The evolution of multiferroics, *Nat Rev Mater*. 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>.
- [32] K. Zhai, Y. Wu, S. Shen, W. Tian, H. Cao, Y. Chai, B.C. Chakoumakos, D. Shang, L. Yan, F. Wang, Y. Sun, Giant magnetoelectric effects achieved by tuning spin cone symmetry in Y-type hexaferrites, *Nat Commun*. 8 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00637-x>.
- [33] T. Nakajima, Y. Tokunaga, M. Matsuda, S. Dissanayake, J. Fernandez-Baca, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, T.H. Arima, Magnetic structures and excitations in a multiferroic Y-type hexaferrite BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂, *Phys Rev B*. 94 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195154>.
- [34] E. Legarra Saez, Estibaliz Legarra Saez, Universidad del País Vasco, Euskel Herriko Unibertsitatea, 2010.
- [35] S. Utsumi, D. Yoshida, N. Momozawa, Superexchange interactions of (Ba_{1-x}Sr_x)₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ system studied by neutron diffraction, *J Physical Soc Japan*. 76 (2007). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.034704>.
- [36] V. Kocsis, T. Nakajima, M. Matsuda, A. Kikkawa, Y. Kaneko, J. Takashima, K. Kakurai, T. Arima, Y. Tokunaga, Y. Tokura, Y. Taguchi, Stability of multiferroic phase and magnetization-polarization coupling in Y-type hexaferrite crystals, *Phys Rev B*. 101 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.075136>.

